

METHOD FOR PURIFYING AND CONCENTRATING FLUORINE-BASED IONOMER

Patent Number: JP2001226425

Publication date: 2001-08-21

Inventor(s): TATEMOTO MASANAGA

Applicant(s): DAIKIN IND LTD

Requested Patent: JP2001226425

Application Number: JP20000038709 20000216

Priority Number (s):

IPC Classification: C08F6/06; B01D61/14; B01D61/24; C07C303/32; C07C309/10; C08F6/14; C08F214/18; C08F216/14; C08J5/18

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To purify and to concentrate a fluorine-based ionomer and to make the fluorine-based ionomer into a film.

SOLUTION: This method for purifying and concentrating an ionomer is characterized in that a fluorine-based ionomer solution or dispersion is ultrafiltered. This method for forming a fluorine-based ionomer film is characterized in that a necessary amount of a cation affinity material as a film-forming auxiliary is added to the solution or dispersion when the fluorine-based ionomer solution or dispersion is cast into a substrate to form a film.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

JP2001-226425

[Scope of claim for the patent]

[claim 8] The method of forming a film according to claim 6 or 7

wherein the fluorine-based ionomer is a copolymer of compound represented by the following formula (1) and a fluoroolefin;

[chemical 3]



(in the formula, M represents an alkali metal or an alkali earth metal, m represents an integer of 1 to 4, and n represents 0, 1 or 2).

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-226425

(P2001-226425A)

(43) 公開日 平成13年8月21日 (2001.8.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 08 F 6/06		C 08 F 6/06	4 D 0 0 6
B 01 D 61/14	5 0 0	B 01 D 61/14	5 0 0 4 F 0 7 1
61/24		61/24	4 H 0 0 6
C 07 C 303/32		C 07 C 303/32	4 J 1 0 0
309/10		309/10	

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全5頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-38709(P2000-38709)

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72) 発明者 建元 正祥

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外6名)

(22) 出願日 平成12年2月16日 (2000.2.16)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素系アイオノマーの精製・濃縮方法

(57) 【要約】

【課題】 フッ素系アイオノマーを精製・濃縮・造膜する。

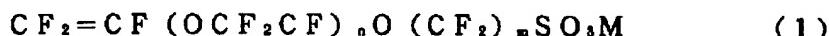
【解決手段】 フッ素系アイオノマー溶液又はディスバージョンを限外濾過することを特徴とするアイオノマーの精製・濃縮方法；及び、フッ素系アイオノマー溶液又はディスバージョンを基体上にキャストして造膜するに際し、造膜補助剤として親カチオン性物質を必要量添加することを特徴とするフッ素系アイオノマーの造膜方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ素系アイオノマー溶液又はディスパージョンを限外濾過又は透析することを特徴とするフッ素系アイオノマーの精製・濃縮方法。

* CF₃

* 【請求項2】フッ素系アイオノマー溶液又はディスパージョンが下記式(1)
【化1】

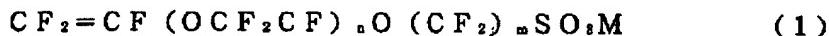


〔式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。mは1～4の整数を、nは0、1又は2を示す。〕で表される化合物と、フルオロオレフィンを共重合して得られるフッ素系アイオノマー共重合体を含む請求項1※

CF₃

10※に記載の精製・濃縮方法。

【請求項3】フッ素系アイオノマー溶液又はディスパージョンが、下記式(1)
【化2】



〔式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。mは1～4の整数を、nは0、1又は2を示す。〕で表される化合物とフルオロオレフィンとを共重合して得られる含フッ素ポリマー鎖セグメントBと、該フルオロオレフィンを共重合して得られる前記含フッ素ポリマー鎖セグメントBと異なる含フッ素ポリマー鎖セグメントAとからなるフッ素系アイオノマーブロック共重合体を含む請求項1に記載の精製・濃縮方法。

【請求項4】フルオロオレフィンが、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロビレン、バーフルオロアルキルビニルエーテル(CF₂=CFORf (Rfは炭素数1～5のバーフルオロアルキル基を示す。))、クロロトリフルオロエチレンからなる群から選ばれるフルオロオレフィン類の少なくとも2種である請求項2又は3に記載の精製・濃★

CF₃

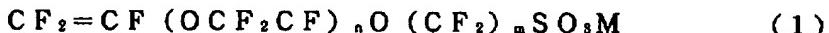
★縮方法。

20 【請求項5】さらにエチレンを共重合して得られるフッ素系アイオノマー共重合体又はフッ素系アイオノマーブロック共重合体を含む請求項1～3のいずれかに記載の精製・濃縮方法。

【請求項6】請求項1～5に記載のいずれかの精製・濃縮方法により得られた濃縮されたフッ素系アイオノマー溶液又はディスパージョンを基体上にキャストすることを特徴とするフッ素系アイオノマーの造膜方法。

【請求項7】濃縮されたフッ素系アイオノマー溶液又はディスパージョンを基体上にキャストして造膜するに際し、造膜補助剤として親カチオン性物質を添加することを特徴とする請求項6に記載の造膜方法。

【請求項8】フッ素系アイオノマーが下記式(1)
【化3】

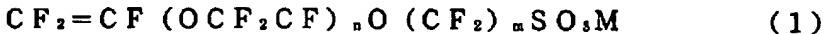


〔式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。mは1～4の整数を、nは0、1又は2を示す。〕で表される化合物とフルオロオレフィンの共重合体であ☆

CF₃

☆る請求項6又は7に記載の造膜方法。

40 【請求項9】フッ素系アイオノマーが、下記式(1)
【化4】



〔式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。mは1～4の整数を、nは0、1又は2を示す。〕で表される化合物とフルオロオレフィンとを共重合して得られる含フッ素ポリマー鎖セグメントBと、該フルオ

ロオレフィンを共重合して得られる前記含フッ素ポリマー鎖セグメントBと異なる含フッ素ポリマー鎖セグメントAとからなるフッ素系アイオノマーブロック共重合体である請求項6又は7に記載の造膜方法。

【請求項10】フルオロオレフィンが、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン、バーフルオロアルキルビニルエーテル($CF_2=CFORf$ (Rf は炭素数1~5のバーフルオロアルキル基を示す。))及びクロロトリフルオロエチレンからなる群から選ばれるフルオロオレフィン類の少なくとも2種である請求項8又は9に記載の造膜方法。

【請求項11】親カチオン性物質がポリエチレングリコールである請求項7~10のいずれかに記載の造膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素系アイオノマーの精製・濃縮方法及び造膜方法に関する。

【0002】

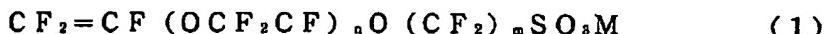
【従来の技術】フッ素系アイオノマーとしては、ナフィオン(商標)、フレミオン(商標)などの過フッ素化ボリマー鎖にスルホン酸基ないしカルボキシル基を結合した共重合体が知られている。これらは主として食塩電解に利用されるイオン交換膜として開発され、化学センサー、分離膜、高分子超強酸触媒をはじめ、燃料電池のプロトン輸送高分子電解質などとしての利用が検討されている。

【0003】一般に、ポリマーディスバージョンは凍結や電解質・酸の添加によりポリマーを凝析・分離して洗浄、抽出などの操作により精製することができる。

【0004】ところが、フッ素系アイオノマー、特にスルホン酸基を有するフッ素系アイオノマーは、溶液ないしディスバージョンとして安定であり、従来の方法により精製することが困難である。

【0005】また、フッ素系アイオノマーの造膜はキャスティングにより行なうことが考えられるが、素材や膜厚等の要因により乾燥時にクラックが発生することがある。

C F :



【0013】〔式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。mは1~4の整数を、nは0、1又は2を示す。〕で表される化合物(以下、Sモノマーといふ)と、フルオロオレフィンを共重合して得られるフッ素系アイオノマー共重合体である。

【0014】Sモノマーとフルオロオレフィンの比率は、特に限定されないが、好ましくはSモノマー:フルオロオレフィン=5~50モル%:95~5モル%である。

【0015】フルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニリデンフル

*る。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、フッ素系アイオノマーの精製・濃縮方法及びクラックの発生しない造膜方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題に鑑み検討を重ねた結果、フッ素系アイオノマーは、凍結や電解質・酸の添加によりポリマーを凝析・分離して洗浄、抽出などの操作により精製することが困難であるのとは裏腹に、この凝析抵抗性(安定性)を利用して限外濾過又は透析を行えば、未反応のモノマーや重合開始剤ないしその分解物、その他の低分子量不純物を容易に回収・除去し、かつ精製されたフッ素系アイオノマーを濃縮できることを見出した。

【0008】また、得られた濃縮液はキャスト法により造膜できること、また、キャスト法により造膜する場合、造膜補助剤として親カチオン性物質を使用すると、厚膜にてもクラックの発生が抑えられることを見出した。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の精製・濃縮方法に供されるフッ素系アイオノマー溶液又はディスバージョンとしては、例えばスルホン酸基、カルボキシル基等のイオン性基を含むフッ素系モノマーのホモポリマー又は他のフルオロオレフィンとの共重合体あるいはブロック共重合体の反応溶液を用いることができる。

【0010】スルホン酸基を有するフッ素系アイオノマーが、スルホン酸イオン間の電気的反発力により安定であり、凝析抵抗性を有するため好ましい。

【0011】好ましいフッ素系アイオノマーは、下記式(1)

【0012】

【化5】

40 オライド、ヘキサフルオロプロピレン、バーフルオロアルキルビニルエーテル($CF_2=CFORf$ (Rf は炭素数1~5のバーフルオロアルキル基を示す。))及びクロロトリフルオロオロエチレンが挙げられ、これらを2種以上含む共重合体が、高い凝析抵抗性を有するため好ましい。さらに、エチレンを含む共重合体であってもよい。

【0016】フッ素系アイオノマー共重合体は、好ましくは一般式(1)の化合物の割合の多いセグメントBと、一般式(1)の化合物の割合が低いかフルオロオレフィンのみからなるセグメントAからなるブロック共重合体が好ましい。このブロック共重合体は、ヨウ素系化

合物の存在下に共重合することにより製造することができる。ヨウ素系化合物を用いるヨウ素移動重合法自体は公知である（例えば、高分子論文集第49巻第10号（1992）765～783頁参照）。

【0017】限外濾過法に適用する限外濾過膜としては、細孔径が20～500nm程度のものが用いられ、テスト用としては例えばアミコン社のCentriprep（商標）のセルを用いることができる。また、透析にはコロジオニン膜やセロハン膜を用いて行うことができる。さらに、イオン交換膜を用いて電気透析を行うこともできる。

【0018】本発明の造膜方法は、例えば上記精製・濃縮方法で得られたフッ素系アイオノマー溶液又はディスバージョンに造膜補助剤として親カチオン性物質を必要量添加してガラス等の基材上にキャスティングすることにより、実施することができる。

【0019】親カチオン性物質としては、基本的には、熱分解により連鎖解重合を起こし易く、分解開始温度が少なくとも350°C以下であることが好ましい。分子量はその分解挙動とも関連するが、300～1000程度が適当である。具体的には、ポリエチレンギリコールやポリブロビレングリコール、またはそれらのエステルなどの誘導体、それらのブロック共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリアミン、ある種のポリアミド酸誘導体、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。親カチオン性物質の配合量は、フッ素系アイオノマー100重量部に対し1～30重量部である。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、フッ素系アイオノマーの精製・濃縮及び造膜を容易に行うことができる。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いてより詳細に説明する。

参考例1

攪拌翼、温度計、窒素ガス(N₂ガス)導入口、還流冷却管を付した1リットルのフラスコに300gの新しく精留により精製したC1(CF₂CFCl)3Clと脱水したジグライム4gを入れ、乾燥N₂ガスを50ml/分で導入しながら攪拌下に、粉末状として130°Cで2時間加熱脱水したNaOCOC(F₃)OCF₂CF₂SO₃Na 240gを湿気を吸収しないよう注意して素早く仕込み、直ちにマントルヒーターで加熱を開始した。20分の後に200°Cに達したところで還流が開始し、さらに5分後に還流冷却管上より放出されるガス量が急激に増加するのを認めた。約20分程度反応を継続後、ガスの発生がほぼ見られなくなったところでマントルヒーターのスイッチを切り、氷冷浴中で5分間フラスコを室温まで急冷した。反応温度は最高で207°Cであった。

【0022】C1(CF₂CFCl)3Cl中に分散した褐色粒状粉末をガラスフィルターで濾過し、少量のHF₂C225で洗浄後、風乾して若干着色した粒状粉末を収得した。次に、

該粒状粉末を純水200mlに溶解し、10%NaOH水溶液でpH=7に調整後、再度濾別して濾液を採取した。フィルター上の白色残渣はNaFであった。濾液をエバボレーターにかけ、水分を蒸発して全体がほぼ湿潤状態で固化した時点で、いったん5°Cの冷蔵庫で1時間保冷後、ガラスフィルター上に移し、約2時間室温大気中で減圧濾過処理した。徐々に褐色の液体がしみ出し、フィルター上には白色結晶性粉末が残存した。得られた白色結晶性粉末を水から再結晶して目的とするCF₂=CFOC

10 F2CF₂SO₃Na (S1モノマー)を得た。

実施例1

1) 温度計、ガス導入管を備えた500mlのステンレス製耐圧反応槽に純水200ml、過硫酸アンモニウム(APS)0.04g、参考例1で得たS1モノマー6g、1,4-ジヨードバーフルオロブタン0.06gを入れ、攪拌下に内部空間をヘキサフルオロプロピレン(HFP)で微加圧/真空の繰り返しにより置換後、ヘキサフルオロプロピレンガスにより0.3MPaまで加圧、次にテトラフルオロエチレン(TFE)で1MPaまで加圧した後、60°Cまで昇温した。30

20 分後に圧力は1.15MPaに達した後、直ぐに圧力降下が始まるので、0.1MPaの圧力低下の後20°C以下まで降温し、放圧していったん重合反応を停止した。生成物は透明ディスバージョン状である。本段階はいわゆる“種重合”で主として安定なディスバージョンの核を得ることを目的としている。

2) 1)で生成したディスバージョンにS1モノマー8g、APS 0.01gを添加し、pHを7.5に調整後、1)と同じ操作で重合反応を開始した。60°Cに昇温後直ちに圧力降下が始まるので、8時間後に0.16MPaの圧力低下があった

30 ところで重合を停止したところ、1)と同様に無色透明のディスバージョンが得られた。

3) 2)に続いてS1モノマー5g、APS 0.01gを追加し、2)と同様の重合操作を2回繰り返し、16時間の後に重合を終了して無色透明のディスバージョン216gを得た。このディスバージョンは非常に安定で、塩酸やカリ明礬溶液などの電解質溶液を添加しても凝析しないので、その一部から水分を蒸発させた後十分に乾燥し、これからアセトンで未反応のS1モノマーを溶解回収して、物質収支によりポリマー得量とポリマー中のS1モノマー含有量を

40 算出すると、各々15.7g及び25.7モル%であった。

4) 3)のディスバージョン33gを純水で3倍に希釈し、APS 0.02gを添加し、1)～3)と同じ反応槽に仕込み、同様の操作で空間をHFPガスで置換後、0.45MPaに加圧し、さらにTFEガスで0.9MPaまで昇圧し、60°Cに昇温したところ直ちに圧力降下が始まった。4時間後に0.06MPaの圧力降下があったところで、20°Cに降温、放圧して重合反応を終了した。生成物は若干白濁した透明なディスバージョンであった。

【0023】上記1)～4)で得られたディスバージョンをアミコン社のCentriprep（商標）のセルに入れ、室温15

00Gの遠心分離条件下で処理すると、S1モノマーは限外濾過膜を通過する。さらにディスバージョンをセルに追加して数回限外濾過を繰り返し、次に純水を添加しながらさらに限外濾過を継続したところ、S1モノマー、重合開始剤等の不純物はほぼ完全に除去され、かつ、ポリマー濃度が6.0%の濃縮ディスバージョンを各々得ることができた。

実施例2

実施例1の工程3)で得られたディスバージョンを限外濾過法で精製・濃縮して得たポリマー濃度が6.0%の濃縮ディスバージョンは、無色透明で、その粘度は8.5センチポアズであった。この濃縮ディスバージョンを純水で4.3%に希釈した液に、ポリエチレングリコール(分子量400)をポリマーに対して1.5重量%添加し、20ml*

* 1sのナイフコーティングでガラステスト板に塗布して素早く乾燥し、350°Cの加熱炉内で2分間加熱処理後空冷してガラス板上に8.0μmの乾燥膜が得られた。得られた膜は180度の折り曲げでも破壊することのない強靭な膜であった。また、350°Cの加熱処理によりポリエチレングリコールの分解・蒸発が起り、得られた膜にはポリエチレングリコールは残存していない。

【0024】実施例1の工程4)で得られたディスバージョンについても同様に製膜することができた。

比較例1

実施例1の工程3)で得られたディスバージョンについて、ポリエチレングリコールを加えない以外は実施例2と同様に8.0μmの乾燥膜が得られるように造膜すると、乾燥の段階で一部にクラックが発生した。

フロントページの続き

(51) Int.C1.7	識別記号	F I	マークド(参考)
C 0 8 F 6/14		C 0 8 F 6/14	
214/18		214/18	
216/14		216/14	
C 0 8 J 5/18	C E U	C 0 8 J 5/18	C E U

F ターム(参考) 4D006 GA06 GA13 MA22 MC28 NA05
NA10 PA01 PA02 PB13
4F071 AA26 AA27 AH02 BA02 BB02
BC01
4H006 AA02 AD19
4J100 AC24Q AC24R AC25Q AC25R
AC26Q AC26R AC27Q AC27R
AE38P AE39Q AE39R BA56P
BB10P CA04 CA05 EA01
EA06 GC02 GC35 JA00 JA16
JA43